

MENU SEARCH INDEX DETAIL JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-181415

(43)Date of publication of application : 11.07.1997

(51)Int.Cl.

H05K 1/11
H05K 3/28
H05K 3/38

(21)Application number : 08-262810

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1996

(72)Inventor : ASAI MOTOO
KAWAMURA YOICHIRO

(30)Priority

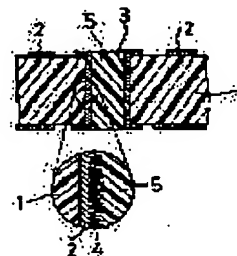
Priority number : 07273928 Priority date : 23.10.1995 Priority country : JP

(54) PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesion between the inner wall of a through-hole and a filler and to prevent development of crack and permeation of a plating solution, by closing a through-hole having an uneven layer formed on the surface of a conductor on the inner wall thereof to a sealed state by a filler.

SOLUTION: A penetration hole for forming a through-hole is formed in a copper-clad multilayer board by drilling. Then, the board 1 is activated, and electroless copper plating and electrolytic copper plating are performed, thus forming a through-hole 3. Then, the board 1 in which the through-hole 3 is formed is acid-degreased, soft-etched, and treated with a catalytic solution. After the board 1 is activated, plating is performed using an electroless plating bath under predetermined conditions, thus forming an uneven layer (rough layer) 4 on the inner wall of the copper pattern and the through-hole 3. In the through-hole 3 thus treated, a filler 5 made of epoxy resin and an inorganic filler or organic filler is filled and hardened by heating.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.04.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3172456

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-181415

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K	1/11	7511-4E	H 0 5 K	H
	3/28			B
	3/38	7511-4E		C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平8-262810

(22) 出願日 平成8年(1996)10月3日

(31) 優先権主張番号 特願平7-273928

(32) 優先日 平7(1995)10月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72) 発明者 浅井 元雄

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ
ン株式会社大垣北工場内

(72) 発明者 川村 洋一郎

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ
ン株式会社大垣北工場内

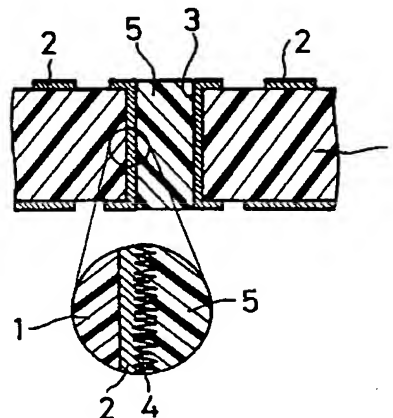
(74) 代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 スルーホール内壁と充填材との密着性に優れたプリント配線板の構成を提案すること。

【解決手段】 スルーホール3を有し、該スルーホール3内を充填材5によって密封状態に閉塞処理してなるプリント配線板において、該スルーホール3内壁の導体表面に凹凸層4が形成されていることを特徴とするプリント配線板である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルーホールを有し、該スルーホール内を充填材によって密封状態に閉塞処理してなるプリント配線板において、該スルーホール内壁の導体表面に凹凸層が形成されていることを特徴とするプリント配線板。

【請求項2】 前記凹凸層は銅-ニッケル-リンからなる針状合金層である、請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項3】 前記凹凸層は酸化銅層である、請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項4】 前記充填材は、エポキシ樹脂と有機フィラーの混合物、エポキシ樹脂と無機フィラーの混合物、およびエポキシ樹脂と無機ファイバーの混合物のなかから選ばれるいずれか1つである、請求項1に記載のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明はプリント配線板に関し、特に、スルーホール内を充填材によって密封状態に閉塞処理してなるプリント配線板についての提案である。

【0002】

【従来の技術】従来、基板の表裏両面に導体回路を形成したプリント配線板において、基板表裏の導体回路どうしは、その基板を貫通するスルーホールを介して電気的に接続されていた。そのため、このような構成のプリント配線板は、表層にスルーホールが露出して存在するために、導体回路形成の有効面積が小さくなり、プリント配線板の小型化や実装の高密度化を難しくするという欠点があった。

【0003】かかる欠点を解消して回路設計の自由度を増大するために、最近では、コア材には表裏を電気的に接続するためのスルーホールを形成し、表層材には、ブラインドバイアホール（表面層と他の層を接続する基板を貫通していない穴）やベリッドバイアホール（内層間を接続する基板を貫通していない穴）を形成することにより、基板に貫通孔を設けないIVH（インターステリアルバイアホール）構造のプリント配線板が提案されている。

【0004】しかしながら、コア材のスルーホール内を未充填のままにすると、表層を形成するに当たって絶縁樹脂等の流入があり、多層化が困難であった。また、めっき液やめっき前処理液等の流入により、導体の腐食等を招くなど多くの問題点があった。

【0005】これに対し、特公平5-32919号公報や特開平2-121386号公報、特開平5-226814号公報、特開平6-125164号公報、実公平6-51010号公報等には、スルーホール内に樹脂等を充填または被覆したプリント配線板が開示されている。

【0006】しかしながら、スルーホール内を樹脂等で

充填または被覆する上記従来技術においても、熱衝撃試験（低温高温サイクル試験）等の信頼性試験で、充填樹脂や導体、層間絶縁樹脂にクラックが発生したり、樹脂の硬化収縮による隙間からめっき処理液や他の処理液がスルーホール内にしみ込むといった問題点を残していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、スルーホール内に充填材を充填するときには不可避に起こる本発明分野において特有の上記問題点を解決するための構成を提案するものであり、その主たる目的は、スルーホール内壁と充填材との密着性に優れたプリント配線板の構成を提案することにある。また、この発明の他の目的は、クラックの発生やめっき処理液等のしみ込みを抑止できる信頼性に優れたプリント配線板を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記の目的の実現に向け鋭意研究を行った結果、以下に示す内容を要旨構成とする発明を完成するに至った。すなわち、この発明は、スルーホールを有し、該スルーホール内を充填材によって密封状態に閉塞処理してなるプリント配線板において、該スルーホール内壁の導体表面に凹凸層が形成されていることを特徴とするプリント配線板である。なお、この発明において、前記凹凸層は、銅-ニッケル-リンからなる針状合金層であること、あるいは酸化銅層（黒化層）であることが望ましく、前記充填材は、エポキシ樹脂と有機フィラーの混合物、エポキシ樹脂と無機フィラーの混合物、およびエポキシ樹脂と無機ファイバーの混合物のなかから選ばれるいずれか1つであることが望ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】この発明にかかるプリント配線板の特徴は、スルーホール内壁の導体表面に凹凸層が形成されている点にある。これにより、スルーホール内壁の導体と充填材との密着性が向上する。その結果、①. 冷熱サイクル（-65℃⇔125℃）やはんだ耐熱試験（230℃での浸漬試験）等の信頼性試験での膨張、収縮によるクラックの発生を抑止することができる。

②. 樹脂の硬化収縮時には、スルーホール内壁の導体と充填材との界面に隙間が発生しないので、めっき処理液等のしみ込みを抑止することができる。

【0010】なお、上記凹凸層は、スルーホール内壁以外の導体表面にも形成されるので、絶縁層を設けて多層化する場合や、ソルダーレジストを形成してはんだを供給する場合には、下層の導体と絶縁層やソルダーレジストとの密着性も向上する。

【0011】このような発明にかかるプリント配線板において、スルーホール内壁の導体表面に形成した凹凸層としては、無電解銅-ニッケル-リンめっき等によって

得られる針状合金層や、銅の酸化処理によって得られる黒化層、銅の酸化処理および還元処理によって得られる黒化還元層、ブラウン還元層、サンドブラストやショットブラスト、バフ研磨、ラッピング等の物理的手法によって得られる物理的粗化層などがある。なかでも、無電解銅-ニッケル-リンめっき等によって得られる針状合金層が望ましい。なぜなら、このような合金層は、針状であるために充填材との密着性に優れ、しかも、強靱性があり硬くて割れにくく、ヒートサイクル特性にも優れるからである。ここで、銅-ニッケル-リン合金層を構成する銅、ニッケルおよびリンの含有量は、それぞれ、90~96%、1~5%、0.5~2 wt%程度であることが望ましい。この理由は、上記範囲内において、析出被膜が針状構造になり、アンカー効果に優れるからである。

【0012】このような針状合金層を形成するための無電解めっき浴の組成は、硫酸銅：1~40g/リットル、硫酸ニッケル：0.1~6.0 g/リットル、クエン酸：10~20g/リットル、次亜リン酸塩：10~100 g/リットル、ほう酸：10~20g/リットル、界面活性剤：0.01~10g/リットルとすることが望ましい。特に合金層を針状とするためには、界面活性剤の存在が必要であり、かつ上記範囲を満たさなければならない。上記範囲を逸脱すると、析出する凹凸層を構成するめっき被膜が緻密にならず、ヒートサイクル特性が著しく低下してしまうからである。また、無電解めっきの条件は、めっき浴の温度を60~80°C、pHを8.5~10程度の強塩基、浴比を0.01~1.0 dm³/lとし、析出速度を1~3 μm/10分、めっき時間を5~20分とすることが望ましい。

【0013】このようにして形成される針状合金層は、凹凸層の厚さを0.5~7.0 μm、好ましくは1.0~5.0 μm、より好ましくは1.5~3.0 μmの銅-ニッケル-リン合金層とすることが望ましい。この理由は、凹凸層の厚みが7.0 μmよりも厚くなると、めっき時間の長期化に起因して製造コストや材料コストが嵩むおそれがあるばかりでなく、針状皮膜自体が脆くなって充填材との間に隙間が生じやすくなる。一方0.5 μmよりも薄くなると、アンカー効果が不充分となって充填材との間に隙間が生じやすくなるからである。なお、ここでいう凹凸層（銅-ニッケル-リン合金層）の厚さとは、スルーホール内壁の平滑な導体表面から針状合金の頂部までの距離をいう。

【0014】この発明では、スルーホール内壁に形成した凹凸層が無電解銅-ニッケル-リン等の針状合金層である場合には、その凹凸層は、スズ層によって保護されていることが望ましい。その理由は、前記合金めっきが酸や酸化剤に溶解しやすく、その溶解を防止して凹凸層を維持するためである。しかも、スズ層は、凹凸層の酸化を防止して凹凸層と充填樹脂との濡れ性を改善でき、凹凸層と充填樹脂との間に空隙が発生するのを防止して密着性を向上させることができ、ひいては、ヒートサイ

クルなどに供してもクラック等の発生を抑止することが可能となる。なお、スズは、工業的に安価で毒性が少ない金属で、酸や酸化剤での変色がなく、光沢を維持し続けうるものであり、しかも、銅との置換反応によって析出する金属であり、銅-ニッケル-リン層の針状合金を破壊することなく被覆できるという点で好適である。また、スズは、銅との置換反応によって析出するために、表層の銅と一旦置換されると、そこでの置換反応は終了し、非常に薄い被膜で上記凹凸層の針状合金を覆うような層を形成する。それ故に、上記凹凸層の針状合金はその尖った形状がそのまま維持され、上記凹凸層とスズめっき膜とは密着性にも優れる。

【0015】この発明において、充填材を構成するマトリックス樹脂としては、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂、ポリエーテルサルホン等が挙げられ、なかでもエポキシ樹脂を用いることが望ましい。また上記充填材は、ヒートサイクル特性の改善のために、上記マトリックス樹脂中に分散材を混合させることが望ましく、かかる分散材としては、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂等の有機フィラー、シリカやアルミナ等の無機フィラー、ガラスファイバーやジルコニア等の無機ファイバーを用いることができる。

【0016】ここで、上記分散材は、その平均粒径を0.1~10 μmとすることが望ましい。この理由は、上記平均粒径が0.1 μmよりも小さいと、硬化時における膨張、収縮の分散材による緩和効果が得られにくく、一方、平均粒径が10 μmよりも大きいと、分散材が前記針状合金層の針状形状よりも大きくなり充填材の針状合金層への追従を阻害するおそれがあるからである。特に、充填材を、スルーホール内の充填材料として用いる一方でさらに基板表裏に形成する絶縁層として用い、この絶縁層上に導体を形成する場合、あるいはスルーホール内の充填材料としてのみ用い、その充填材の上に導体を形成する場合などにおいて、上記分散材の粒径範囲は有効である。即ち、前記充填材と導体との密着性を改善するために、その充填材表面には、充填材表面の分散材を酸化剤等を用いて溶解除去することにより凹凸面（粗化面）が形成される。この粗化面は、凹凸の形状や粗度が分散材の大きさに依存し、十分なアンカー効果を得るためには1~20 μmの粗度が必要である。ところが、分散材の粒径が0.1 μmよりも小さいと粗度が1 μmよりも小さくなり、分散材の粒径が10 μmよりも大きいと粗度が20 μmよりも大きくなる。それ故に、分散材の粒径を0.1~10 μmとすることは、特に上記充填材の構成に有効である。

【0017】なお、有機フィラーまたは無機フィラーというフィラーとは、最長長/最短長のアスペクト比が1~1.2である分散材をいう。また、無機ファイバーというファイバーとは、最長長/最短長のアスペクト比が1.2よりも大きい分散材をいう。

【0018】

【実施例】

(実施例1)

(1)ガラスエポキシ銅張積層板(FR-4)に、ドリル孔明け加工によりスルーホール形成用の貫通孔を形成した。次いで、その基板1を活性化し、無電解銅めっきと電解銅めっきを施し、スルーホール3を形成した。

(2)次に、前記(1)でスルーホール3を形成した基板1を酸性脱脂し、ソフトエッチングし、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、活性化を行った後、下記表に示す組成の無電解めっき浴にてめっきを施し、銅パターンとスルーホール3内壁にCu-Ni-P合金の厚さ2.5μmの凹凸層(粗化層)4を形成した。

【0019】

無電解めっき浴 (Cu-Ni-P)	
硫酸銅	: 0.050mol/l
硫酸ニッケル	: 0.0039mol/l
クエン酸	: 0.078mol/l
次亜リン酸ナトリウム	: 0.33mol/l
ホウ酸	: 0.50mol/l
界面活性剤	: 0.1g/l
pH	: 9.0

【0020】特に、本実施例では、Cu-Ni-P合金の前記粗化層4を形成するためのめっき浴は、荏原ユーセライト株式会社製、商品名「インタープレートプロセス」を使用した。その処理条件は、70℃、10分とした。

(3)次に、前記(2)の処理をし終えた基板を水洗(および必要に応じて乾燥)した後、さらにホウふっ化スズチオ尿素液(あるいは塩化スズチオ尿素液)からなる無電解スズめっき浴に50℃で1分間浸漬して、Cu-Ni-P合金の粗化層4表面に厚さ0.3μmのスズめっき層を置換形成した。なお、この無電解スズめっきは置換反応であるため、Cu-Ni-Pの表面がスズめっきで一旦置換されると、めっき反応がそれ以上進行せず、非常に薄いスズめっき層を形成することができる。しかも、置換反応であるため、Cu-Ni-P層とスズめっき層との密着性

【0021】

置換めっき (スズ)

ホウふっ化スズ:	0.1 mol/l
チオ尿素:	1.0 mol/l
温度:	50℃
pH:	1.2

(4)そして、上述したような処理を施したスルーホール3内に充填材5を充填した。なお、充填材5の組成は以下に示すとおりであり、充填はスキージ印刷方法に従って行った。

- ・ E 807 (油化シェル製) : 60 重量部
- ・ HN-2200 (日立化成製) : 40 重量部
- ・ 2E4MZ-CN (四国化成製、硬化剤) : 0.5wt%
- ・ SiO₂粉末 (龍森製) : 150wt%

(5)充填材5を充填した後、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件で硬化処理した(図1参照)。

20 【0022】(実施例2)

(1) 実施例1と同様にして、スルーホール3を形成した基板1を脱脂し、水洗し、酸処理をしてから黒化浴に6分間浸漬し、黒化処理を施した。なお、黒化浴は、NaOH(10g/l)、NaClO₂(40g/l)、Na₃PO₄(6g/l)の混合液を用いた。

(2)次に、前記(1)の処理を施した基板1を水洗し、還元浴に1分間浸漬し、還元処理を施した。なお、還元浴は、NaOH(10g/l)、NaBH₄の混合液を用いた。

(3)さらに、前記(1)(2)の処理をし終えた基板1の水洗を繰り返すことにより、粗度が1.5μm~3μmの範囲にある粗面(凹凸層)4をスルーホール3内壁に形成した。

(4)そして、上述したような処理を施したスルーホール3内に充填材5を充填した。なお、充填材5の組成は以下に示すとおりであり、充填はロールコーターを用いて行った。

- ・ A-BPE-4 (新中村化学製) : 80重量部
- ・ E 807 (油化シェル製) : 20重量部
- ・ 2P4MHZ (四国化成製、硬化剤) : 5 重量部
- ・ DETX (日本化薬製、硬化剤) : 5 重量部
- ・ I-907 (チバガイギー製、硬化剤) : 5 重量部
- ・ SiO₂粉末 (不二見研磨剤工業製) : 100wt%
- ・ S-65 (サンノブコ製、消泡剤) : 0.5wt%

(5)充填材5を充填した後、紫外線1000mj/cm²で露光し、基板表面から突出している部分をバフ研磨で研削し、さらに、100℃で1時間、150℃で5時間の熱硬化を行った。

【0023】(実施例3)

(1)実施例1と同様にして、スルーホール3の形成と凹凸層(粗化面)4の形成を行った。この時の凹凸層4の

厚さは1.0 μ mであった。

(2)次に、スルーホール3内に充填材5を充填した。なお、充填材5の組成は以下に示すとおりである。

- ・ 828A (油化シェル製) : 100重量部
- ・ ベンゾフェノン (関東化学製、開始剤) : 5重量部
- ・ ミヒラーケトン (関東化学製、開始剤) : 0.5重量部
- ・ ガラスファイバー : 100wt%
- ・ F-45 (サンノブコ製; 脱泡剤) : 1重量部

(3)充填材5を充填した後、紫外線1000mj/cm²で仮露光し、基板表面から突出している部分をバフ研磨で研削し、さらに、紫外線6000mj/cm²で露光して本硬化した。

【0024】(比較例1)実施例1と同様にしてスルーホール3を形成し、凹凸層(粗化面)4を形成することなく、このスルーホール3内に、実施例1と同組成の充填材5を充填した(図2参照)。

【0025】(比較例2)実施例1と同様にして、スルーホール3の形成と凹凸層(粗化面)4の形成を行った。この時の、凹凸層4の厚さは0.2 μ mであった。そして、実施例1と同組成の充填材5をスルーホール3内に充填した。

【0026】(比較例3)実施例1と同様にして、スルー

ホール3の形成と凹凸層(粗化面)4の形成を行った。この時の、凹凸層4の厚さは10 μ mであった。そして、実施例1と同組成の充填材5をスルーホール3内に充填した。

【0027】このようにして得られたスルーホール内に充填材を充填した基板に関し、冷熱サイクル特性(-65℃ \leftrightarrow 125℃の冷熱衝撃試験でのクラック発生サイクル数で示す)およびスルーホール内の断面観察による液しみ込みの有無(めっき腐食または導体めっき/充填材界面の隙間発生)を調べた。

【0028】その結果を表1に示す。この表に示す結果から明らかなように、この発明にかかるスルーホールの構成によれば、スルーホール内壁の導体と充填材との密着性が向上する。それ故に、冷熱サイクル特性に優れ、硬化時の膨張、収縮によるクラックの発生を抑止することができる。しかも、硬化収縮時に、スルーホール内壁の導体と充填材との界面に隙間が発生しないので、めっき処理液等のしみ込みを抑止することができることを確認した。

20 【0029】

【表1】

		凹凸層の種類と 厚さ又は粗度	*2 冷熱衝撃試験	*3 液しみ込み
実施例	1	Cu-Ni-P(1 μ m)	1000cyc 以上	なし
	2	CuO(2 μ m ^{*1})	1000cyc 以上	なし
	3	Cu-Ni-P(1 μ m)	1000cyc 以上	なし
比較例	1	—	500cyc	有り
	2	Cu-Ni-P(0.2 μ m)	700cyc	有り
	3	Cu-Ni-P(10 μ m)	800cyc	なし

*1: 粗度を示す。

*2: -65℃ \leftrightarrow 125℃の冷熱衝撃試験でのクラック発生サイクル数

*3: スルーホール内の断面観察による液しみ込みの有無

(めっき腐食または導体めっき/充填材界面の隙間発生)

【0030】

【発明の効果】以上説明したようにこの発明によれば、スルーホール内壁と充填材との密着性に優れ、クラックの発生やめっき処理液等のしみ込みを抑止できる信頼性に優れたプリント配線板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

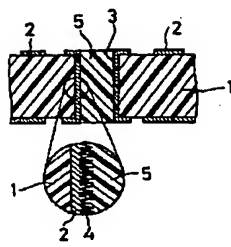
【図1】この発明のプリント配線板におけるスルーホールの構成を示す部分断面図である。

【図2】従来のプリント配線板におけるスルーホールの構成を示す部分断面図である。

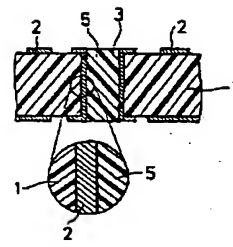
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 導体
- 3 スルーホール
- 4 凹凸層(粗化層)
- 5 充填材

【図1】



【図2】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第2区分
 【発行日】平成11年(1999)9月17日

【公開番号】特開平9-181415
 【公開日】平成9年(1997)7月11日
 【年通号数】公開特許公報9-1815
 【出願番号】特願平8-262810
 【国際特許分類第6版】

H05K 1/11
 3/28
 3/38

【F I】

H05K 1/11 H
 3/28 B
 3/38 C

【手続補正書】
 【提出日】平成10年10月8日
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルーホールを有し、該スルーホール内を充填材によって密封状態に閉塞処理してなるプリント配線板において、該スルーホール内壁の導体表面に凹凸層が形成されていることを特徴とするプリント配線板。

【請求項2】 前記凹凸層は銅-ニッケル-リンからなる針状合金層である、請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項3】 前記凹凸層は酸化銅層である、請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項4】 前記充填材は、エポキシ樹脂と有機フィ

ラーの混合物、エポキシ樹脂と無機フィラーの混合物、およびエポキシ樹脂と無機ファイバーの混合物のなかから選ばれるいずれか1つである、請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項5】 前記スルーホール上に、絶縁層を設けて導体を多層化してなる、請求項1に記載のプリント配線板。

【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0010
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0010】なお、上記凹凸層は、スルーホール内壁以外の導体表面にも形成されるので、絶縁層を設けて導体を多層化する場合や、ソルダーレジストを形成してはんだを供給する場合には、下層の導体と絶縁層やソルダーレジストとの密着性も向上する。